

4312

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-320844

(P2002-320844A)

(43)公開日 平成14年11月5日 (2002.11.5)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート*(参考)
B 0 1 J 19/08		B 0 1 J 19/08	E 4 D 0 0 2
B 0 1 D 53/34	ZAB	C 2 3 C 16/44	J 4 G 0 7 5
53/68		H 0 5 H 1/46	M 4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/44		B 0 1 D 53/34	1 3 4 Z 5 F 0 0 4
H 0 1 L 21/302			ZAB

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全6頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願2001-126252(P2001-126252)

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(22)出願日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

(72)発明者 屋良 隼也

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

Fターム(参考) 4D002 AA22 AC07 BA05 BA07

4G075 AA03 AA37 BA05 CA47 EC21

FC13 FC15

4K030 DA06 JA11 JA14 KA15 KA46

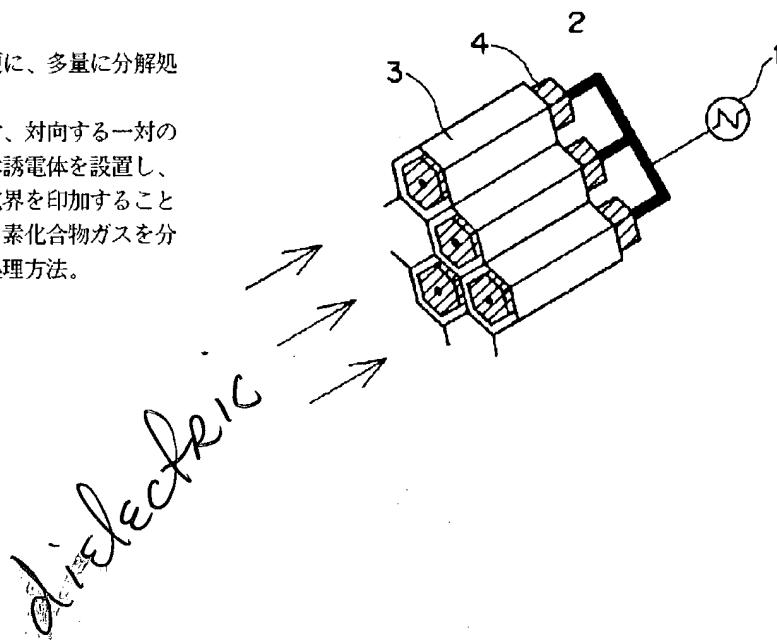
5F004 AA16 FA08

(54)【発明の名称】 排ガス分解処理方法

(57)【要約】

【課題】 フッ素化合物排ガスを簡便に、多量に分解処理できるプラズマ処理方法の提供。

【解決手段】 大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間にパルス状の電界を印加することにより生成されたプラズマによりフッ素化合物ガスを分解することを特徴とする排ガス分解処理方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間にパルス状の電界を印加することにより生成されたプラズマによりフッ素化合物ガスを分解することを特徴とする排ガス分解処理方法。

【請求項2】 パルス状の電界が、電界立ち上がり時間 $10\mu\text{s}$ 以下、電界強度が $5\sim250\text{kV/cm}$ であることを特徴とする請求項1に記載の排ガス分解処理方法。

【請求項3】 フッ素化合物ガスが半導体製造工程のエッチング処理後の排ガスであることを特徴とする請求項1又は2に記載の排ガス分解処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、排ガス分解処理方法に関し、特に常圧プラズマによるフッ素化合物排ガスの分解処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体の製造におけるドライエッチングガスやプラズマCVD炉チャンバークリーニングガスとして用いられているパーフルオロカーボン類(PFC)は、炭酸ガスの数千～数万倍の温暖化係数を持つ地球温暖化物質であるため、その排出量削減が求められ、世界半導体会議においても国際的な排出量削減目標を取り決め、半導体工業界としては、その削減が急務である。

【0003】 PFCの中で、特に安定性が高く分解が困難な四フッ化炭素(CF_4)は、半導体の製造におけるドライエッチングガスとして完全に代替するガスは無く、クリーニングガスとしては、大気中寿命の短い C_2F_6 や NF_3 等が代替として使われているが、 NF_3 のサイト化で依然ニーズは高く、またこれら代替ガスが使われたとしても CF_4 を含む副生物(他に、 NO_x 、 SiF_4 、 HF 、 F_2 、 O_3 など)を生成するため、根本的に除去可能な確率された排ガス処理技術が求められている。

【0004】 PFCの排ガス処理としては、主として、吸着方式、燃焼式、触媒加熱分解式、プラズマ分解式等が実用化されてきている。燃焼式においては、千数百度の高温で CF_4 を燃焼分解する方式である。触媒加熱分解式は、 H_2O と触媒の接触により CF_4 を完全に分解し、 H_2O の添加により生成する HF を吸収除去する方式である。プラズマ式分解装置は、プラズマによりPFCガスを分解する方法であって、そこに水蒸気もしくは酸素を添加ガスとして供給し、分解されたPFCガスを水もしくは酸素と再結合させ、酸性ガスとして排出するプロセスである。

【0005】 しかしながら、吸着方式では量的な処理には向いていない。燃焼式では、非常に高温を有するため、 CO_2 、 NO_x 等を発生させ、また装置としての耐久性も求められる。触媒加熱分解式は、化石燃料を使用

しない電気加熱式であるため CO_2 の排出を大幅に低減できるが、低温とはいって $800\sim900^\circ\text{C}$ の高温下に行う必要がある。従来のプラズマ方式は、交流電圧の印加により発生するプラズマで処理する方法であるため、プラズマ密度が低く、PFCの分解効率が悪く、さらに多量のPFCガスの処理には向きであるという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題に

10 鑑み、難分解性のフッ素化合物排ガスの分解処理方法、特に、半導体装置製造等に用いられるPFCガスの排ガスを簡便に、多量に分解処理できるプラズマ処理方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、大気圧近傍の圧力下で均一なグロー放電プラズマを継続して発生させ、安定してグロー放電プラズマ処理を行う方法を用いると、フッ素化合物ガスを容易に分解処理することができることを見出し、本発明を完成させた。

20 【0008】 すなわち、本発明の第1の発明は、大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間にパルス状の電界を印加することにより生成されたプラズマによりフッ素化合物ガスを分解することを特徴とする排ガス分解処理方法である。

【0009】 また、本発明の第2の発明は、パルス状の電界が、電界立ち上がり時間 $10\mu\text{s}$ 以下、電界強度が $5\sim250\text{kV/cm}$ であることを特徴とする第1の発明に記載の排ガス分解処理方法である。

30 【0010】 また、本発明の第3の発明は、フッ素化合物ガスが半導体製造工程のエッチング処理後の排ガスであることを特徴とする第1又は2の発明に記載の排ガス分解処理方法である。

【0011】

【発明の実施の形態】 本発明は、常圧プラズマ法によるフッ素化合物排ガスの分解処理方法であって、大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間にパルス状の電界を印加することにより発生するプラズマにより難分解性のPFC等の半導体製造で用いられるフッ素化合物排ガスを分解処理する処理方法である。以下、本発明を詳細に説明する。

40 【0012】 上記大気圧近傍の圧力下とは、 $1.333\times10^4\sim10.664\times10^4\text{Pa}$ の圧力下を指す。中でも、圧力調整が容易で、装置が簡便になる $9.331\times10^4\sim10.397\times10^4\text{Pa}$ の範囲が好ましい。

【0013】 上記電極としては、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。電極の形状としては、特に

限定されないが、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては、例えば、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲対向平板型、同軸円筒型構造等が挙げられる。

【0014】また、略一定構造以外では、円筒対向円筒型で円筒曲率の大きなものもアーク放電の原因となる電界集中の度合いが小さいので対向電極として用いることができる。曲率は少なくとも半径20mm以上が好ましい。固体誘電体の誘電率にもよるが、それ以下の曲率では、電界集中によるアーク放電が集中しやすい。それぞれの曲率がこれ以上であれば、対向する電極の曲率が異なっても良い。曲率は大きいほど近似的に平板に近づくため、より安定した放電が得られるので、より好ましくは半径40mm以上である。

【0015】さらに、プラズマを発生させる電極は、一対のうち少なくとも一方に固体誘電体が配置されていれば良く、一対の電極は、短絡に至らない適切な距離をあけた状態で対向してもよく、直交してもよい。

【0016】上記固体誘電体は、電極の対向面の一方又は双方に設置される。この際、固体誘電体と設置される側の電極が密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようにすることが好ましい。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じやすいためである。

【0017】上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよく、厚みが0.01~4mmであることが好ましい。厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要することがあり、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起り、アーク放電が発生することがある。また、固体誘電体の形状として、容器型のものも用いることができる。

【0018】固体誘電体の材質としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物、及びこれらの複合化したもの等が挙げられる。

【0019】特に、固体誘電体は、比誘電率が2以上(25°C環境下、以下同じ)であることが好ましい。比誘電率が2以上の誘電体の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属酸化膜等を挙げることができる。さらに高密度の放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が10以上の固定誘電体を用いことが好ましい。比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18, 500程度のものが知られている。比誘電率が10以上の固体誘電体としては、例えば、酸化チタニウム5~50重量%、酸化アルミニウム50~95重量%で混合された金属酸化物皮膜、または、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物皮膜、

膜からなり、その被膜の厚みが10~1000μmであるものを用いることが好ましい。

【0020】上記電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して適宜決定されるが、1~50mmであることが好ましい。1mm未満では、電極間の間隔を置いて設置するのに充分でないことがある。50mmを超えると、均一な放電プラズマを発生させにくい。

【0021】本発明で印加するパルス電界について説明

10 する。図1にパルス電圧波形の例を示す。波形(a)、(b)はインパルス型、波形(c)はパルス型、波形(d)は変調型の波形である。図1には電圧印加が正負の繰り返しであるものを挙げたが、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加するタイプのパルスを用いてもよい。また、直流が重畠されたパルス電界を印加してもよい。本発明におけるパルス電界の波形は、ここで挙げた波形に限定されず、さらに、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。上記のような変調は高速連続表面処理を行うのに適20 している。

【0022】上記パルス電界の立ち上がり及び/又は立ち下がり時間は、10μs以下が好ましく、より好ましくは0.1~5μsである。10μsを超えると放電状態がアークに移行しやすく不安定なものとなり、パルス電界による高密度プラズマ状態を保持しにくくなる。また、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われるが、0.1μs未満の立ち上がり時間のパルス電界を実現することは、困難である。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧(絶対値)が連続して増加する時間、立ち下がり時間とは、電圧(絶対値)が連続して減少する時間を指すものとする。

【0023】また、パルス電界の立ち下がり時間も急峻であることが好ましく、立ち上がり時間と同様の10μs以下のタイムスケールであることが好ましい。パルス電界発生技術によても異なるが、立ち上がり時間と立ち下がり時間が同じ時間に設定できるものが好ましい。

【0024】上記パルス電界の電界強度は、5~25040 kV/cmとなるようにするのが好ましい。電界強度が5kV/cm未満であると放電が起らなくなる恐れがあり、250kV/cmを超えるとアーク放電が発生しやすくなり、投入する電気エネルギーのうち分解反応に寄与する割合が減じてしまい、効率が悪くなる。

【0025】上記パルス電界の周波数は、0.5~100kHzであることが好ましい。0.5kHz未満であるとプラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎ、100kHzを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。より好ましくは、1~100kHzであり、このよう50 な高周波数のパルス電界を印加することにより、処理

速度を大きく向上させることができる。

【0026】また、上記パルス電界におけるひとつのパルス継続時間は、1～1000μsであることが好ましい。1μs未満であると放電が不安定なものとなり、1000μsを超えるとアーク放電に移行しやすくなる。より好ましくは、3～200μsである。ここで、ひとつのパルス継続時間とは、図1中に例を示してあるが、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界における、ひとつのパルスの連続するON時間をいう。

【0027】本発明で用いるプラズマ処理は、フッ素化合物排ガスを上記の大気圧近傍下で発生させるパルス電界によるプラズマで処理する方法である。被処理排ガスであるフッ素化合物ガスとしては、(特定フロン類)クロロフルオロカーボン(CFC)-11, -12, -13, -114, -115、(代替フロン類)特定フロン以外のCFC、ヒドロクロロフルオロカーボン(HFC)-22, -123, -141b, -142b, -225ca, -255cb、ヒドロフルオロカーボン(HFC)-134a, -152a, -32, -125, -143a, -23、(その他のフッ素化合物類)三フッ化窒素(NF₃)、六フッ化硫黄(SF₆)、パーフルオロカーボン(PFC: CF₄、C₂F₆、C₃F₈)が挙げられ、これに限定されるものではない。特に四フッ化炭素(CF₄)の分解処理に有効に用いることができる。主に、半導体装置製造の様々な工程で用いられるガスであって、例えば、ドライエッキングガス、アラズマCVD炉チャンバークリーニングガスで、それらの工程から排出される排フッ素化合物ガスである。

【0028】上記フッ素化合物ガスは、プラズマと接触すると、空気中の水素や水分と反応して、フッ化水素(HF)等を生成するので、生成したHFを汎用の酸性ガスの処理系により回収することができる。

【0029】本発明のプラズマ処理における処理温度は、特に限定されないが、室温～300°Cにすることが好ましい。

【0030】本発明のフッ素化合物の具体的なプラズマ処理装置としては、対向する電極間に発生するプラズマの放電空間内に被処理ガスを流通させることができるようとしたものであれば特に限定はないが、より放電が起こりやすい形状の処理装置が好ましく、具体的には、ハニカム構造を有する外部電極と、該ハニカム構造のセル中央に位置する内部電極間に電界を印加することにより、該ハニカム構造のセル内を流通している被処理ガスをプラズマ励起させてガス分解処理を行う装置(1)、対向する電極の間に粒状強誘電体物質が充填されたセル内を流通している被処理ガスをプラズマ励起させてガス分解処理を行う装置(2)等が挙げられる。

【0031】上記(1)の具体的装置を図2及び3で説明する。図2は装置例の斜視図である。1は電源、2は内部電極、3は外部電極、4は固体誘電体であり、被処

理ガスは矢印の方向に流れ、ハニカムセル内を通る間にプラズマ励起され、分解される。被処理ガスはハニカム構造処理装置に導入される前に、空気又は水蒸気と混合され、分解処理を受けた後は、流路の先に公知の手段による酸性ガスの化学吸着処理、スクラバー等により最終処理を経て、クリーンな排ガスとなる。

【0032】図3は、図2のハニカム構造電極における固体誘電体の設置例の図である。図3(a)は内部電極2にのみ固体誘電体4を設置した例、図3(b)は外部電極3と内部電極2の双方を固体誘電体4によって被覆した例である。図中1で示した電極と固体誘電体又は固体誘電体同士がなす対向面の間隔は5～30mmが好ましい。5mm未満では被処理ガスの流路として効率的が悪く、30mmを超えると長時間安定化した放電状態を維持しにくく、省電力化の観点からも好ましくない。

【0033】上記(2)の具体的装置を図4で説明する。図4は装置例の斜視図である。1は電源、2は内部電極、3は外部電極、4は固体誘電体、5は粒状の強誘電体物質であり、被処理ガスは矢印の方向に流れ、強誘電体5を充填した内部電極2と外部電極3との間の放電空間内を通過中にプラズマ励起され分解される。放電空間内には粒状の強誘電体として、BaTiO₃を主成分とする球状ビーズ、ガラスビーズ、アルミナ、ゼオライト等が充填されており、プラズマによる分解反応を促進する。本装置においても、被処理ガスは処理装置に導入される前に、空気又は水蒸気と混合され、分解処理を受けた後は、流路の先に公知の手段による酸性ガスの化学吸着処理、スクラバー等により最終処理を経て、クリーンな排ガスとなる。

【0034】本発明においては、パルス化された電界を印加することにより、アーク放電に移行する前に放電を止め、再び放電を開始するというサイクルにより、高密度のプラズマ状態を実現し、高い分解性能が得られる。又、投入した電気エネルギーを有効に利用することができる。

【0035】本発明においては、電界強度が5～250kV/cmで、立ち上がり時間が10μs以下という、急峻な立ち上がりを有するパルス電界を印加することにより、プラズマ発生空間中に存在する気体分子を、効率よく励起させることができる。立ち上がりが遅いパルス電界を印加することは、異なる大きさを有するエネルギーを段階的に投入することに相当し、まず低エネルギーで電離する分子、すなわち、第一イオン化ポテンシャルの小さい分子の励起が優先的に起こり、次に高いエネルギーが投入された際にはすでに電離している分子がより高い準位に励起し、プラズマ発生空間中に存在する分子を効率よく電離することは難しい。これに対して、立ち上がり時間が10μs以下であるパルス電界によれば、空間中に存在する分子に一斉にエネルギーを与えることになり、空間中の電離した状態にある分子の絶対数が多

く、すなわちプラズマ密度が高いということになる。

【0036】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0037】実施例1

図4に示す装置を用いて、アルミナ製の固体誘電体を被覆したSUS製φ2cm×22cmの内部電極とSUS製φ10cm×20cmの外部電極との間にφ5mmのガラスビーズを充填し、CF₄ガス(1L/M)と空気(9L/M)の混合ガスを放電空間に流しながら、処理電極間に25kV_{pp}、10kHzのパルス電圧を印加した。電極部直後のCF₄ガス濃度を測定したところ、1%未満であり、CF₄ガスの90%以上が分解されていた。

【0038】比較例1

20kHz、150Wのsin波形の電界を印加した以外は、実施例1と同様に処理を行ったところ、電極部直後のCF₄ガス濃度は6%であり、CF₄ガスの分解率は40%であった。

【0039】

【発明の効果】本発明のパルス電界を印加して発生するプラズマでフッ素化合物の分解処理方法は、大気圧近傍で、低温下において行うことができる効率的なシステムとすることができ、分解効率向上に寄与できる。また、本発明の方法は、低温下の大気圧下での実施が可能であるので、容易にインライン化でき、本発明の方法を用いることにより処理工程全体の速度低下を防ぐことができる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明のパルス電界の例を示す電圧波形図である。

【図2】本発明の分解処理装置例の斜視図である。

【図3】図2の分解処理装置における固体誘電体設置例の説明図である。

【図4】本発明の分解処理装置例の斜視図である。

【符号の説明】

1 電源(高電圧パルス電源)

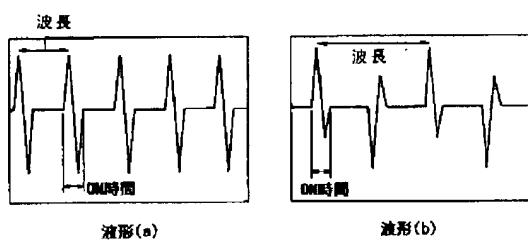
2 内部電極

3 外部電極

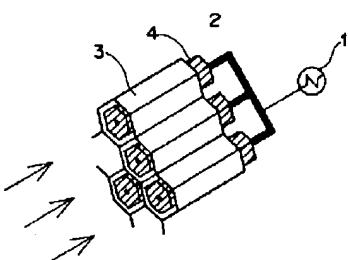
20 4 固体誘電体

5 強誘電体粒子

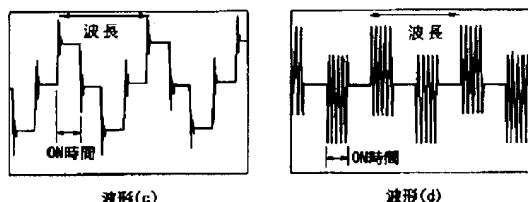
【図1】



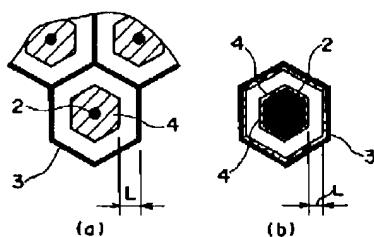
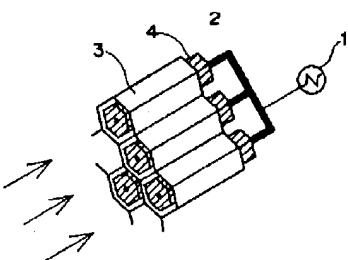
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
H 05 H 1/46

識別記号

F I
H 01 L 21/302

マーク(参考)
Z

PAT-NO: JP02002320844A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002320844 A

TITLE: METHOD FOR DECOMPOSING WASTE
GAS

PUBN-DATE: November 5, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YARA, TAKUYA	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SEKISUI CHEM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2001126252

APPL-DATE: April 24, 2001

INT-CL (IPC): B01J019/08, B01D053/34 , B01D053/68 ,
C23C016/44 , H01L021/302
, H05H001/46

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for plasma treatment by which waste gas of fluorine compounds can easily be decomposed in a large amount.

SOLUTION: In the method for decomposing waste gas, the fluorine compound gas is decomposed by plasma produced by disposing a solid dielectric material on at least one of the opposing faces of a pair of electrodes facing each other under pressure near the atmospheric pressure and then by applying a pulsed electric field between the pair of electrodes facing each other.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO